

Многоуважаемому
Генриу Петровичу
Назареву
отъ автора.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

**Поправка на тепловой обмѣнъ съ окружающей средой при
маленькомъ калориметрѣ.**

Е. В. Бирона.

Одной изъ наибольшихъ трудностей при калориметрическихъ работахъ является учетъ теплового обмѣна калориметра съ окружающей средой. Экспериментаторы не разъ предлагали различные способы для рѣшенія вопроса объ этомъ учетѣ; двѣ категоріи этихъ рѣшеній могутъ быть отмѣчены. Во-первыхъ приемы, при которыхъ тепловой обмѣнъ уничтожается и учетъ его дѣлается ненужнымъ, во-вторыхъ учетъ по формулѣ, основанной на тѣхъ или иныхъ опытныхъ данныхъ.

Къ первой категоріи относятся, напримѣръ, извѣстный приемъ Румфорда, методъ Мариньяка ¹⁾, адиабатическій методъ Ричардса ²⁾.

Общій недостатокъ этихъ методовъ заключается въ томъ, что они не даютъ возможности, въ каждомъ данномъ случаѣ, проконтролировать былъ ли тепловой обмѣнъ въ самомъ дѣлѣ уничтоженъ или нѣтъ, а послѣднее можетъ легко случиться при измѣненіи условій калориметрическаго опыта, напримѣръ, при измѣненіи калориметрической жидкости ³⁾.

¹⁾ Archives de Genève, 39, 1870, 217.

²⁾ Zeitsch. f. phys. Chemie, 64, 1908, 187.

³⁾ См. мою критику метода Мариньяка: Ж. Р. Х. О., 31, 1899, 171.

Методъ второй категоріи былъ разработанъ Реньо, Бертелло и Пфаундлеромъ и выражается въ извѣстной каждому термохиміи формулѣ Реньо-Пфаундлера. Формула эта основана на законѣ Ньютона и пользуется измѣряемыми въ каждомъ опытѣ величинами теплового обмена до и послѣ поднятія температуры калориметра. Поэтому каждый калориметрический опытъ имѣетъ свой учетъ тепла, отданнаго въ окружающую среду, и тѣмъ самымъ учитываются всѣ условія, отличающія данный опытъ отъ другихъ.

Выгоды, представляемая формулой Реньо-Пфаундлера, настолько очевидны, что, встрѣтивъ при работѣ съ маленькими калориметрами своеобразный, отличный отъ обычнаго, ходъ теплового обмена калориметра, я сдѣлалъ попытку измѣнить эту формулу такъ, чтобы учетъ тепла былъ все-же возможенъ въ каждомъ опытѣ. Попытка эта удалась.

При обычномъ примѣненіи формулы Реньо-Пфаундлера наблюдаютъ отдачу тепла калориметромъ передъ (начальный періодъ) и послѣ (конечный періодъ) совершенія въ калориметрѣ измѣряемаго термического процесса (главный періодъ). Во время каждаго изъ этихъ двухъ періодовъ калориметръ отдаетъ одинаковыя количества тепла въ единицу времени. Постоянство этихъ величинъ обусловлено тѣмъ, что за это время температура калориметра мѣняется мало. Разница величинъ потерь тепла въ конечномъ и начальномъ періодѣ пропорціональна разницѣ температуръ въ этихъ періодахъ; на этомъ-же принципѣ основанъ расчетъ потери тепла въ каждый промежутокъ времени главнаго періода.

Работая съ небольшимъ, вмѣщающимъ 140 куб. сант. калориметромъ, окруженнымъ обычными оболочками типа Бертелло, я замѣтилъ, что при наполненіи калориметра водой, потери тепла въ единицу времени постоянны и въ начальномъ и въ конечномъ періодахъ. Но когда въ калориметръ наливались органическія жидкости, какъ напр. бензолъ и толуолъ, и водяное число калориметра со 140 понижалось до 40—60, потери тепла въ конечномъ періодѣ стали непостоянными. Именно, послѣ максимальнаго поднятія температуры калориметра, температура сперва падала медленно (конецъ главнаго періода); затѣмъ наступало большее паденіе въ одинъ промежутокъ времени, въ послѣдующіе промежутки паденіе становилось меньше и меньше.

Чтобы показать наглядно этотъ ходъ, я привожу слѣдующую табличку съ непосредственными отчетами во время одного опыта.

Здѣсь и дальше я обозначаю: θ -температура калориметра;
 Δ -потеря тепла въ градусахъ или доляхъ градуса въ теченіе
 одного промежутка времени.

Опытъ № 16. Въ калориметрѣ толуоль.

Время (полуминуты).	θ	Δ
0	20,466°	
1	20,460	0,006°
2	20,456	0,004
3	20,450	0,006
4	20,446	0,004
5	20,441 (выч.)	
6	21,400°	
7	22,500	
8	23,420 (max.)	0,024°
9	23,396	
10	23,358	0,038°
11	23,322	0,036
12	23,288	0,034
13	23,256	0,032
14	23,226	0,030
15	23,198	0,028
16	23,168	0,030
17	23,140	0,028
18	23,112	0,028
19	23,086	0,026

Т.-е. Δ -за десять промежутковъ времени уменьшилось съ 0,038°
 до 0,026°.

Совершенно такое-же измѣненіе Δ въ конечномъ періодѣ я
 наблюдалъ при помѣщеніи того-же калориметра въ другую обо-
 лочку, составленную изъ дьюаровскаго сосуда, закрытаго плѣтно
 сверху; Δ въ этомъ случаѣ измѣнялось рѣзче.